

Ringes von fünf CH-Systemen und einem Boratom, eines Gleichgewichtes von drei negativen und zwei positiven Kohlenstoffsystemen der Ladung 3 und einem positiven Borsystem (+3). Diese Verbindung muß sich in den Substitutionsgesetzmäßigkeiten genau entgegengesetzt dem Pyridin verhalten, d. h.  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  werden bei direkter Substitution in  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\gamma$ ,  $\text{NH}_2$  in  $\beta$  und  $\beta'$  angreifen.

Das aufgestellte räumliche Modell des Benzols gestattet, dessen charakteristischen Eigenheiten, insbesondere die Substitutionsregelmäßigkeiten, auf bestimmte modellmäßige Vorstellungen zurückzuführen, und dürfte eine umfassendere Grund-

lage für das Studium aromatischer Verbindungen abgeben, als es andere Formeln oder Modelle ermöglichten.

Selbstverständlich erheben vorliegende Ausführungen keinen Anspruch auf Abgeschlossenheit. Zur Klärung der vorliegenden Probleme ist es notwendig, systematisch möglichst viele Tatsachen vom Standpunkt des aufgestellten Modells zu betrachten, um ein objektives Bild zu gewinnen über die Zweckmäßigkeit des eingeschlagenen Weges, zu einem Benzolmodell weitester Anwendbarkeit zu gelangen.

[A. 60.]

## Über einige in Transformatorenölen (Mineralölen) vorkommende Schwefelverbindungen.

Von Dr.-Ing. ERWIN FERBER.

Chem.-Techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 1. Mai 1928.)

In der Literatur wird wiederholt darauf hingewiesen, daß die Alterungserscheinungen der Transformatorenöle in ursächlichem Zusammenhang mit der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen stehen<sup>1)</sup>, und man entfernt sie deshalb durch Raffination mit Schwefelsäure. Dabei stellt sich aber, ganz abgesehen von den Verlusten, die dabei auftreten, heraus, daß allzu intensiv gesäuerte Öle aus anderen Gründen zu starken Veränderungen neigen. Als weiteres Reinigungsverfahren steht die Filtration über Kohle oder Fullererde zu Gebote, doch stellen sich diese Öle, da das Verfahren hochwertige Öle als Ausgangsmaterial bedingt, sehr hoch im Preis. Die Reinigung mit selektiven Lösungsmitteln ist gleichfalls teuer und nur bedingt brauchbar. Bei dem kompliziert kolloiden Charakter der Mineralöle war von vornherein zu erwarten, daß die ungesättigten Bestandteile nicht die alleinigen Verursacher der auftretenden Mängel sein würden, doch mußte durch die katalytische Absättigung der ungesättigten Verbindungen eine ganz wesentliche Verbesserung der Öle eintreten. Derartige Hydrierungsversuche wurden von mir in den Jahren 1924 und 1925 durchgeführt, worüber ich demnächst noch genauer berichten werde.

Die Durchführung solcher Hydrierungen hat die Voraussetzung der restlosen Entfernung von Katalysatorengiften; als solche kommen in Mineralölen vor allem gewisse Schwefelverbindungen in Betracht.

Nun existiert allerdings in der Technik eine große Anzahl von Verfahren<sup>2)</sup>, welche die Entfernung der Schwefelverbindungen aus den Leuchtölen bezeichnen, weil sich diese beim Brennen des Petroleums aufs unangenehmste bemerkbar machen; doch wird eine völlige Entschwefelung durch keines der Verfahren erreicht. Durch das Verfahren von Frasch<sup>3)</sup>, welcher das Petroleum über Kupferoxyd destilliert, wird zwar der Schwefelgehalt bis auf 0,02% heruntergedrückt, doch ist dieses Verfahren wegen der Zersetzungsfähigkeit der hochsiedenden Erdölfraktionen (Krackprozeß) hier nicht durchführbar. Bei der gewöhnlichen Raffination mit Schwefelsäure usw. werden die Schwefelverbindungen aber nur bis zu etwa 60% entfernt. Auch neuere Versuche haben ergeben, daß die verschiedenen Verfahren keines-

wegs eine restlose Entfernung der Schwefelverbindungen herbeiführen<sup>4)</sup>.

In der Tat schlagen sämtliche Versuche, die man mit Transformatorenölen verschiedenster Herkunft anstellt, fehl, solange man die in der Technik üblichen Entschwefelungsverfahren anwendet. Erst als ich metallisches Natrium anwandte, wurde ein befriedigendes Resultat erzielt. Dieses Verfahren ist an und für sich bekannt<sup>5)</sup> und wird auch technisch ausgeführt. Es besteht darin, daß man z. B. schwefelhaltiges Naphthalin vor seiner Hydrierung (zu Tetralin) mit metallischem Natrium bei erhöhter Temperatur verröhrt. Mit dieser Arbeitsmethode kommt man jedoch bei den empfindlichen Kohlenwasserstoffen, welche in Transformatorenölen zugegen sind, nicht zum Ziel: Es tritt Dunkelfärbung und Abscheidung teurer Produkte ein, wobei die Teerzahl außerordentlich in die Höhe geht. Nimmt man jedoch die Operation unter einem Wasserstoffdruck von 1–2 Atmosphären vor<sup>6)</sup>, so bleiben die Ausscheidungen völlig aus, und es wird ein Öl gewonnen, welches sich unter Verwendung bestimmter Katalysatoren gemischt hydrieren läßt. In jüngster Zeit haben A. Fürth und M. Jaenicke „Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlenteerölen“ berichtet<sup>7)</sup>. Die Entschwefelung gelang ihnen durch Destillation des Braunkohlenteerbenzins über Kupferspiralen oder über eine Nickel-asbestschicht bei 200 bis 300°. Als weitere wirksame Methode wandten sie die Heuslersche Entschweflungsmethode mit Aluminiumchlorid an. Die entschwefelten Benzine konnten sie sodann nach der Sabatierschen Methode über Nickel bei 250° hydrieren. Sie bemerken, daß durch die Hydrierung alle nachteiligen Eigenschaften der Braunkohlenteerbenzine, wie unangenehmer Geruch, Nachdunkeln und Schwefelgehalt, vollständig beseitigt werden.

In der angekündigten Arbeit werde ich hierüber noch eingehend berichten. Hier möchte ich darüber sprechen, wie die erwähnte Entschweflungsmethode mittels Natrium mir den Anlaß zur Auffindung einiger Schwefelverbindungen bot, deren Anwesenheit in Mineralölen so erstmalig festgestellt werden konnte.

Obgleich einiges über die Schwefelverbindungen bekannt ist, die sich in den leichter siedenden Anteilen des

<sup>1)</sup> S. u. a. von der Heyden u. Typke, Ztschr. angew. Chem. 1924, 853 u. f.

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung findet sich in Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Band III, S. 544, 871, 1100.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1894, 69.

<sup>4)</sup> Vgl. u. a. A. Fürth u. M. Jaenické: Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlenteerölen, Ztschr. angew. Chem. 1925, 166.

<sup>5)</sup> Schroeter, LIEBIGS Ann. 426, 11 [1922].

<sup>6)</sup> Pat.-Anm. Sch. 72 471, IV/23 c.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1925, 166.

Erdöls befinden<sup>a)</sup>), sind wir betreffs der Natur der in Transformatoren- bzw. Schmierölen vorkommenden Schwefelverbindungen auf Vermutungen angewiesen.

Bei der Entschwefelung von Mineralölen mit metallischem Natrium (s. nebenstehend) wird ein bröcklicher, kohlinger Rückstand erhalten, welcher bei gut geführter Operation nur noch wenig metallisches Natrium enthält. Übergießt man diesen Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so tritt ein äußerst widerlicher, lauchartiger Geruch auf, der auf entstandene Schwefelverbindungen hinweist. Es lag nahe, diese Körper einer Untersuchung zu unterziehen.

Die aus der Entschwefelung von insgesamt 6 kg Mineralöl<sup>b)</sup> herrührende Rückstandsmasse wurde in der Weise beschafft, daß der bei jeder Operation anfallende Rückstand mit Petroläther so lange ausgewaschen wurde, bis das anhaftende Mineralöl vollständig entfernt war. Die trockene graue bis schwarze Masse wurde jeweils in ein Becherglas gegeben, das lose bedeckt war. Im Verlaufe von einigen Wochen sammelten sich auf diese Weise 94 g Rückstandsmasse an. Die zuerst trockene Masse hatte eine schmierige Beschaffenheit und penetranten Geruch. Mit verdünnter Salzsäure entwickeln sich zwiebel- bis lauchartig riechende Gase; alkalisches Bleipapier schwärzt sich sofort. Auf der wässrigen, salzauren Flüssigkeit scheiden sich braune Ölklecken ab. Ein gebildeter schwarzer Rückstand erwies sich als freier Kohlenstoff; es mußte demnach bei der Entschwefelung eine tiefgreifende Zersetzung der organischen Substanz eingetreten sein.

Zur Untersuchung der interessierenden ölichen Abscheidung wurde die Zersetzung der Hauptmasse wie folgt vorgenommen: Die Masse wurde in 300 ccm Petroläther aufgeschlämmt und dann so lange Salzsäure (1:10) zugegeben, bis die wässrige Schicht deutlich congosauer reagierte. Der Petroläther nimmt dabei eine bräunliche Farbe an. Nach der vollständigen Zersetzung der Masse filtriert man durch ein mit etwas Leichtbenzin angefeuchtetes Filter mit der Vorsicht, daß möglichst wenig von der wässrigen sauren Flüssigkeit auf das Filter gelangt. Die klare Petrolätherlösung wurde sodann durch dreitägiges Stehen über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nochmals gefiltert. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers auf dem Wasserbad erhält man 28 g eines gelbbraunen Öls von lauchartigem Geruch. Es lag zweifellos ein Gemisch vor. Eine kleine Probe, im Reagensglas erhitzt, fängt bei etwa 132° zu sieden an, doch steigt der Siedepunkt rasch bis auf 257°, um hier einige Zeit konstant zu bleiben, wobei Zersetzung unter Dunkelfärbung eintritt. Das Öl ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Petroläther und Benzin. Es zeigt weder basische noch saure Eigenschaften. Letzteres war insofern merkwürdig, als das Öl mittels Natrium aus dem Ausgangsöl abgeschieden worden war.

Bei dem Versuch der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrom trat Zersetzung ein. Unter einem Druck von 16 mm beginnt die Substanz bei 39° zu sieden, durchläuft in rascher Folge eine Temperaturdifferenz von 115°, wobei rund 4 ccm einer hellgelben Flüssigkeit überdestillieren. Bei 154° wurde die Destillation abgebrochen, da sich das Öl immer dunkler färbte. Der Rest zeigte, im Reagensglas erhitzt, einen Siedebeginn von 259°, bei 262° trat Zersetzung ein. Die Analyse des Öls ergab:

<sup>a)</sup> Mabery u. Quayle, Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 41, 89 [1905].

<sup>b)</sup> Transformatorenöl pennsylvanischer Herkunft mit einem Schwefelgehalt von 0,32%.

0,229 g Subst.: 0,528 g CO<sub>2</sub>; 0,219 g H<sub>2</sub>O. — 0,197 g Subst.: 0,371 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber.: C 62,88%  
H 10,70%  
S 25,86%  
99,44%

Als Durchschnittsformel für das Substanzgemisch ergibt sich aus dem Atomverhältnis C : H : S = 1 : 2,04 : 0,1542 die Formel C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub>. Es liegt somit ein Disulfid vor. Der Beweis mußte durch Reduktion zum Mercaptan zu erbringen sein, wodurch auch eine Reinigung bzw. Isolierung der einzelnen Glieder des Gemisches möglich erschien.

Zur Ausführung der Reduktion wurden 20 g des Öls in 100 ccm Alkohol am Rückflußkübler gelöst und allmählich mit einer Lösung von etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol. Natriumsulfhydrat (1,7 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, dazu die berechnete Menge [7 g] Ätznatron gelöst in 50 ccm Wasser) versetzt. Die Farbe der Mischung geht von Gelbbraun nach Braun über. Nach einhalbstündigem Kochen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers resultierten etwa 18 g einer braunen Flüssigkeit, deren Siedebeginn bei 96° liegt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich; durch Schütteln mit starker Kalilauge findet fast vollkommene Lösung statt. Die durch die Reduktion herbeigeführte Veränderung des Gemisches ist damit erwiesen. Die Substanz wurde unter Nachspülen mit etwas Petroläther in einen kleinen Fraktionskolben übergeführt und unter Aufsetzen eines luftgekühlten Steigrohres von 20 cm Länge fraktioniert. Auf die Anwendung eines Vakuums wurde verzichtet, da bei der Siedeprobe sich keine Zersetzungerscheinungen bemerkbar gemacht hatten. Die Heizung wurde mit Hilfe eines Mikrobrenners so reguliert, daß in der Minute nur etwa ein Tropfen der Substanz überging. Auf diese Weise gelang es, durch zweimalige Fraktionierung aus dem Gemisch drei wohldefinierte Mercaptane abzuscheiden.

1. Fraktion: 4,5 ccm; Kp. 127—130°.
2. " 5 ccm; " 176—178°.
3. " 3,5 ccm; " 201—204°.

Im Rückstand blieb wenig einer braunen, fadenziehenden Masse. Der Vorlauf wies eine so langsam ansteigende Siedekurve ohne jeden Haltepunkt auf, daß schon im Hinblick auf die geringe verfügbare Menge eine weitere Untersuchung aussichtslos erschien. Daß aber auch hierin noch gewisse Mengen an Mercaptanen waren, zeigte die Abnahme des Volumens um etwa 35% beim Schütteln mit Kalilauge.

Die Untersuchung der drei Fraktionen ergab:  
Fraktion I. Kp. 127—130°/722 mm. Bewegliche farblose Flüssigkeit von stark widerlichem Geruch. Sp. Gew. 0,859 bei 21°. n<sup>20</sup>D = 1,459.  
0,189 g Subst.: 0,3976 g CO<sub>2</sub>; 0,187 g H<sub>2</sub>O. — 0,203 g Subst.: 0,454 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>S. Ber.: C 57,60; H 11,61; S 30,77.  
Gef.: C 57,37; H 11,66; S 30,72.

Die Substanz ist nach Analyse und Eigenschaften Amylmercaptan.

Fraktion II. Kp. 176—178°/722 mm. Schwach gelbliche Flüssigkeit von weniger starkem, rein zwiebelartigem Geruch. Sp. Gew. 0,861 bei 19°. n<sup>18</sup>D = 1,552.  
0,2342 g Subst.: 0,584 g CO<sub>2</sub>; 0,261 g H<sub>2</sub>O. — 0,184 g Subst.: 0,322 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>S. Ber.: C 63,54; H 12,20; S 24,25.  
Gef.: C 62,18; H 12,47; S 24,04.

Es liegt hier ein Heptylmercaptan vor.

Fraction III. Kp. 201–204°/722 mm. Gelbliche Flüssigkeit von viel schwächerem Geruch als die beiden vorhergehenden Mercaptane. Sp. Gew. 0,862 bei 20°.  $n^{20}D = 1,469$ .

0,213 g Subst.: 0,501 g CO<sub>2</sub>; 0,245 g H<sub>2</sub>O. — 0,201 g Subst.: 0,319 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>S. Ber.: C 65,21; H 13,00; S 21,78.  
Gef.: C 64,13; H 12,87; S 21,80.

Es liegt hier ein Oktylmercaptan vor. Die dem errechneten Verhältnis eher entsprechende Formel C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>S ist zufolge der Äquivalenzverhältnisse auszuschließen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die drei Verbindungen in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Mercurichlorid versetzt. Es bildete sich in allen drei Fällen ein schwer löslicher Niederschlag, welcher im Falle des Amyl- und Heptylmercaptans rein weiß war. Das Oktylmercaptan lieferte einen zuerst schmutzig weißen Niederschlag, welcher im Verlauf weniger Minuten schwarz wurde. Beim Erhitzen nehmen auch die beiden anderen Fällungen eine schwarze Farbe an. Vermutlich tritt dabei Abspaltung von Schwefel unter Bildung des Alkylsulfids in folgendem Sinne ein: 2RS·HgCl = R<sub>2</sub>S·HgCl + HgS. Daß ein ähnlicher Zerfall des Oktylmercaptans schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung eintritt, konnte durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die recht erwünscht gewesen wäre, mußte — nachdem ein Versuch, wohl wegen Zersetzung der Substanz, fehlgeschlagen hatte — aus Mangel an weiterer Substanz unterbleiben. Immerhin dürfte nach den festgehaltenen Eigenschaften der isolierten Substanzen ein Zweifel über ihren Charakter ausgeschlossen sein.

Die Frage, ob diese Mercaptane als solche in dem Ausgangsöl vorhanden waren, ist zu verneinen. Schon die Raffination des Öls mit Schwefelsäure und Natronlauge hätte diese Mercaptane sehr wahrscheinlich ausgeschieden; weiter liegt der Siedepunkt der isolierten Schwefelverbindungen zwischen 127 und 204°, während das Ausgangsöl erst bei 260°/720 mm zu sieden beginnt. Eine Abspaltung der Mercaptane aus einem größeren Molekülkomplex kommt gleichfalls kaum in Frage, da Spaltungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen unter Addition von Wasserstoff an die Bruchstücke im allgemeinen recht selten beobachtet werden.

Meines Erachtens liegen die festgestellten Schwefelverbindungen in dem ursprünglichen Öl als Disulfide vor. Beim Entschwefelungsprozeß, d. h. bei der Behand-

lung des Öls mit metallischem Natrium in Gegenwart von Wasserstoff, bildet sich aus anderen hochmolekularen Schwefelverbindungen unter Abspaltung von Schwefel Natriumsulfid, welch letzteres dann die Reduktion der Disulfide zu den Mercaptanen durchführt. Dafür spricht einerseits die Tatsache, daß der bei der Entschwefelung anfallende Rückstand mit verdünnten Säuren kräftig Schwefelwasserstoff entwickelt, andererseits die Reduzierbarkeit zu Mercaptanen.

Diese in Form von Mercaptiden isolierten Mercaptane gehen dann beim längeren Liegen an der Luft wieder in Disulfide über<sup>10</sup>). Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Mercaptane im Ausgangöl als einfache oder gemischte Disulfide vorliegen, wird zur Gewißheit, wenn man den Siedebeginn des isolierten Disulfidgemisches von 257° mit dem durch Extrapolation erhaltenen Siedepunkt des Disulfids C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>·S—S·C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, etwa 263°, vergleicht<sup>11</sup>).

Das aus Mineralöl isolierte Amylmercaptan vom Kp. 127–130° ist wahrscheinlich identisch mit dem von M. Pexter<sup>12</sup>) hergestellten n-Amylmercaptan vom Kp. 126°, obwohl spez. Gew. und Brechungsvermögen nicht übereinstimmen. Ferner dürfte das von Wissinger und Adams<sup>13</sup>) andererseits hergestellte n-Heptylmercaptan vom Kp. 174–176° identisch sein mit dem hier erhaltenen Heptylmercaptan vom Kp. 176–178°. Über das von mir erhaltene Oktylmercaptan vom Kp. 201–204° fehlt bis jetzt eine Vergleichsubstanz, es ist also fraglich, ob ihm eine normale oder eine verzweigte Kette zukommt.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist insolern interessant, als hierdurch zum ersten Male das Vorkommen von Disulfiden in Schmierölen dargetan wurde. R. Kiesling zählt als wahrscheinliche Schwefelverbindungen des Erdöls auf: Schwefel, Schwefelwasserstoff, Thiophane, Thioäther, Mercaptane, Sulfosäuren, Schwefelsäureester und Schwefelkohlenstoff.

[A. 69.]

<sup>10</sup>) Die Rückstandsmasse aus der Entschwefelung hatte bekanntlich vor der Verarbeitung einige Wochen an der Luft gelegen; vgl. Klason u. Carlon, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 738.

<sup>11</sup>) Das n-Disulfid C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> ist nicht bekannt. Ein Iso-disulfid dieser Formel siedet bei 250° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 1940).

<sup>12</sup>) Chem. Ztbl. 1907, I, 1398.

<sup>13</sup>) Wissinger, J. 1887, 1280. R. Adams, Chem. Ztbl. 1921, I, 357.

## Warnung beim Arbeiten mit Äther.

Von Dipl.-Ing. Hassenbach.

Zu dem Artikel in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Heft 17, S. 426, von Dr.-Ing. H. Demus, „Warnung beim Arbeiten mit Äther“, kann von einem ähnlichen Vorfall Anfang April d. J. aus dem Laboratorium des Schlesischen Vereins zur Überwachung von Dampfkesseln, Breslau, berichtet werden. Zur Feststellung von Öl im Kondenswasser wurde, nach der Extraktion des Niederschlages mit Äther dieser auf dem Wasserbade verdampft, und es blieb ein öliger Rückstand in dem Rundkölbchen, den wir als das im Kondensat befindlich gewesene Öl ansahen. Der Rückstand roch zuerst nach Essigsäure, etwas später aber nach Fuselöl. Zur restlosen Verdunstung des Äthers wurde das Kölbchen in einen Wassertrockenschrank gestellt. Nach 10 Minuten erfolgte eine heftige Explosion. Durch ihre Wucht wurde die Tür des Trockenschrankes aufgerissen, der aus starkem Kupferblech bestehende Boden tief eingebaut, während die Haken, mit denen der Trockenschrank in der Wand befestigt war, aus dem

Mauerwerk herausgerissen wurden. Das Kölbchen lag zerstoben im Laboratorium verstreut. Die unter dem Wasserbad befindliche Flamme brannte weiter. Eine Prüfung des Äthers mit Neßlers Reagens ergab die Anwesenheit von Aldehyd und Vinylalkohol, und die Untersuchung mit Kaliumjodid zeigte das Vorhandensein von Äthylperoxyd an. Bei einem Versuch, der einige Tage vorher ausgeführt wurde, roch der Rückstand anfangs nach Essigsäure, etwa 2 Stunden später sehr durchdringend nach Fuselöl und am nächsten Tage wieder nach Essigsäure, allerdings war der Geruch schwächer geworden. Auch in diesem Falle erfolgte beim Trocknen im Trockenschrank eine Explosion, die aber weit schwächer war als die zweite und keine merklichen Spuren hinterließ.

Eine Prüfung des Äthers vor der Verwendung ist dringend anzuraten. Noch besser wäre jedenfalls, wenn der Äther stets in einer Reinheit geliefert werden könnte, die derartige Explosionen ausschließt, da durch solche Vorkommnisse die Personen, welche die Untersuchung ausführen, schwer geschädigt werden können.